

Bleaching activator for peroxy compound in disinfectant, detergent etc. - comprises transition metal complex with alkane- or benzene-bis(1-amino-2-imino-alkyl-benzene) or derivative ligand

Patent Number : DE19620267

International patents classification : C11D-003/19 C11D-003/39S

Abstract :

DE19620267 A Activator for (preferably inorganic) peroxy compounds in oxidising agent, washing agent, cleaning agent or disinfectant solutions - comprises a transition metal (III) complex of formula (I), A = anion ligand; M = Mn, Co, Cu, Fe or Ru; X = H, -OR3, NO2, F, Cl, Br or I; Y has a total of 1-12C and is alkylene, alkylene, phenylene or cycloalkylene (all optionally substituted by alkyl and/or aryl); the shortest distance between the N atoms through Y is 1-5C atoms; R1-R3 = H or 1-4C alky; R', R'' = H or electron-removing group (preferably -CO2Me, -SO3Me or NO2); and M = H or alkali metal such as Li, Na or K.

Also claimed are washing agents, cleaning agents or disinfectants containing (I) and standard compatible ingredients.

USE - (I) is used for bleaching coloured stains in textile cleaning and in hard surface cleaning liquids for crockery (claimed) such as dishwasher detergents. (I) may also be used in hair bleaches, and for oxidising organic or inorganic intermediates.

ADVANTAGE - (I) activates peroxy bleaching and oxidising agents at low temperatures, especially at 15-45 deg. C. (Dwg.0/0)

*** Publication data :**

Patent Family : DE19620267 A1 19971127 DW1998-03 C11D-003/395 9p * AP: 1996DE-1020267 19960520
WO9744430 A1 19971127 DW1998-03 C11D-003/39 AP: 1997WO-EP02396 19970509 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-912690 A1 19990506 DW1999-22 C11D-003/39 Ger FD: Based on WO9744430 AP: 1997EP-0923865 19970509; 1997WO-EP02396 19970509 DSR: DE Priority N° : 1996DE-1020267 19960520
Covered countries : 19
Publications count : 3

*** Accession codes :**

Accession N° : 1998-01-9669 [03]
See. Acc. n° CPI : C1998-007515

*** Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : BLUM H; MAYER B; PEGELOW U

*** Derwent codes :**

Manual code : CPI: D08-B06 D09-A01A
D11-B01D D11-D01A D11-D01B E05-L02A E05-L02B E05-L03A E05-L03B E05-M

Derwent Classes : D21 D22 D25 E12

*** Update codes :**

Basic update code : 1998-03
Equiv. update code : 1998-03; 1999-22



(1) Aktenzeichen: 196 20 267.1
(2) Anmeldetag: 20. 5. 86
(3) Offenlegungstag: 27. 11. 87

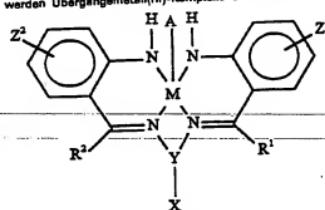
(1) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(2) Erfinder:
Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Meyer, Bernd,
Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Pegelow, Ulrich, Dr.,
40597 Düsseldorf, DE

(5) Katalytisch wirksame Aktivatorkomplexe mit N₄-Liganden für Persauerstoffverbindungen

(5) Als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionseibungen werden Übergangsmetall(II)-Komplexe der Formel

enten, insbesondere -CO₂Me, -SO₃Me oder -NO₂ stehen, Me für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und A für einen ledungsausgleichenden Anionliganden steht, verwendet. Wasch- und Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% derseriger Aktivatorkomplexe.



DE 196 20 267 A 1

In der M für Mangan, Cobalt, Kupfer, Eisen oder Ruthenium steht, Y für einen Alkyl-, Alkenyl-, Phenylen- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenenfalls silyl- und/oder alylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb Y der kürzeste Abstand zwischen den mit M komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt, X für Wasserstoff, -OR³, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht, R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkyrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substitu-

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 10.57 702 048/83

DE 196 20 267 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Übergangsmetall-Diiminkomplexen als katalytisch wirksame Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbschmutzbeim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrol, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflöten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylierverbindungen, beispielsweise mehrfach acyierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin, acyierte Glykolkarurie, insbesondere Tetraacetylglykuron, N-acyierte Hydantoin, Hydrizide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonylurethanehydride, insbesondere Phthalisäureanhydrid, Carbonylureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxobenzolsulfonat, Natrium-isnonanoyl-oxybenzolsulfonat und acyierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflöten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflöte allein bei 95°C erreicht.

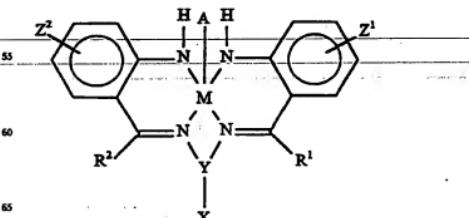
Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Anknüpfunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel die europäischen Patentansprüche EP 0 392 592, EP 0 443 651, EP 0 544 490 oder EP 0 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farberänderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidativen Textilschädigung. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe, insbesondere von Salen-Typ bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleicherstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von Waschlaugen befähigen, von Textil abgelösten Schmutz oder Farbstoffen bewirken können. Die europäische Patentanmeldung EP 0 693 550 betrifft Bleichmittel, die Persauerstoffverbindung und Mangankomplex mit bestimmten Liganden enthalten. Zu den dort aufgeführten Liganden gehören cyclische Verbindungen, die über 4 Stickstoffatome mit dem Mangan-Zentralatom komplizieren.

Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Perverbindingen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß Übergangsmetallkomplexe, deren Liganden des aus o-Aminobenzaldehyd beziehungsweise entsprechenden Ketonen und/oder substituierten Derivaten davon und Bisaminen zugänglichen Bis-Schiffchen-Basen entsprechen, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung haben. Dies trifft um so mehr zu, wenn der sich formal vom o-Aminobenzaldehyd ableitende aromatische Ring elektronenverschiebende Substituenten trägt.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I).



in der

M für Mangan, Cobalt, Kupfer Eisen oder Ruthenium steht, Y für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenyl- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder aryliert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb Y der kürzeste Abstand zwischen den mit M komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt.

X für Wasserstoff, -OR¹, -NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht, R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkyrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten, insbesondere -CO₂Me, -SO₃Me oder -NO₂ stehen.

Me für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und A für einen ladungsausgleichenden Anionengradienten steht, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionslösungen.

Zu den bevorzugten Übergangsmetallen (Min Formel I) gehören Cobalt und Kupfer.

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, in denen Y eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosesubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

Zu den elektronenverschiebenden Substituenten Z¹ und Z² in Formel (I) gehören die Hydroxygruppe, Carboxylgruppen, Sulfogruppen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxygruppen, die Nitrogruppe, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkiliert oder -aryliert sein kann, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, lineare oder verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseit die vorgenannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise weisen die Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C-C-Doppelbindungen enthalten können, mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring auf. Zu den bevorzugten Alkenylsubstituenten gehören die Allyl- und die Vinylgruppe. Vorzugsweise stehen die Substituenten Z¹ und Z² in 5-Stellung. Zu den bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, bei denen Z¹ und Z² identisch sind.

Zu den Alkyresten mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere R¹, R² und R³, gehören insbesondere die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.

Der ladungsausgleichende Anionogradient A in den Verbindungen der Formel (I) kann ein- oder mehrwertig sein, wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetall-Atome mit den genannten organischen N_x-Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

Die erfundungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) können nach im Prinzip bekannten Verfahren oder in Anlehnung daran durch Umsetzung des organischen N_x-Liganden, der aus o-Aminobenzaldehyd beziehungsweise dessen formalen Derivaten mit Bisaminen zugänglich ist, gelöst in entsprechendes Lösungsmittel wie mit Ethanol, mit Übergangsmetall(II)-Salzen und anschließender Luftoxidation hergestellt werden, wie von B.M. Higson und E.D. McKenzie in J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, Seiten 269 bis 280, beschrieben.

Ein derartiger Übergangsmetall-Blechkatalysator gemäß Formel (I) wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfasst sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichen, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zersetzen von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersartige Textilien aufzutragen können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfundung ist ein Reingungszweck derartiger Übergangsmetall-Blechkatalysatoren, der eine Reihe von Lösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen. Dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

Weitere Gegenstände der Erfundung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die einen obengenannten Übergangsmetall-Blechkatalysator enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen Blechkatalysators.

In einer besonderen Ausgestaltung betrifft die Erfundung Reingungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reingungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reingungsverfahren, die einen oben beschriebenen Blechkatalysator gemäß Formel (I) enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz eines derartigen Blechkatalysators. Erfundungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie auch in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen der Mittel in der Reingungslösung betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfundungsgemäßen Verwendung kann der Blechkatalysator im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfundungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die

DE 196 20 267 A1

Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator miteinander reagieren können, mit dem Ziel, starker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfundungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Wasch-, Reinigungs- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

10 Je nach Verwendungsweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichkatalysierender Übergangsmetallverbindung gemäß Formel (I) hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,025 Mol vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Übergangsmetallverbindung pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden. Im Rahmen der erfundungsgemäßen Verfahrens und der erfundungsgemäßen Verwendung ist es auch möglich, einen Vorfänger der Komplex-Verbindung gemäß Formel (I) in Form eines entsprechenden Komplexes einzusetzen, 20 dem der Ligand A fehlt und in dem das Übergangsmetall eine niedrigere Oxidationsstufe, zum Beispiel +2, aufweist, aus dem sich unter Einwirkung der Persauerstoffverbindung der Komplex gemäß Formel (II) bildet.

Ein erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel enthält in der Regel bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% des Übergangsmetall-Bleichkatalysators gemäß Formel (I) neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Ein erfundungsgemäßen Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, enthält vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines derartigen Bleichkatalysators neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Der Bleichkatalysator kann in Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hülleubstanzen eingebettet sein.

Die erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfundungsgemäßen verwendeten Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wasserunsichbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hülleubstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungshibritoren, Farbulbertragungshibritoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

30 Die erfundungsgemäßen Mittel können Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkyglykoside und Ethyoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkyglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkytteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkyethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethyoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkyttes des genannten langketigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkyrest branchbar.

40 Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliumen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalialse der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierte Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbesther von Fetalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethyoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkytteil, Alkan sulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfotettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethylester- oder -ethylester entstehen.

50 Tenside sind in den erfundungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfundungsgemäßen Desinfektionsmittel, wie auch erfundungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise 60 saure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidoperacrynsäure, Perbenzoësäure oder Salze der Diperododecanäture, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Perserverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat

insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Falls ein erfundungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfundungsgemäßigen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Ein erfundungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Bildner. Zu den wasserlöslichen organischen Bildnersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronsäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycidiedessigsäure, Nitrobuttersäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polysparaginsäure, Polyphosphorsäuren, insbesondere Aminotri(methylenephosphonsäure), Ethylenamino-tri(methylenephosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextri, sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden den zugänglichen Polykarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität inpolymert enthalten können. Die relative Molekulmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer ist eine relative Molekulmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyltherben, wie Vinylmethylether, Vinylester, Ethylen, Propylene und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Bildnersubstanzen können auch Terpolymeren eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz teilt sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₄-C₆-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₄-C₆-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₆-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄-C₆-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzketten Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₆-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₆-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymeren enthalten dabei 40 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methylsulfonsäure bzw. Methylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrates. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Solbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymeren lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekulmasse zwischen 1 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3 000 und 10 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen -DE 43 03 320- und -DE 44 17 734- beschrieben werden, und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrysäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Bildnersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Bildnersubstanzen können gewünschtemfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfundungsgemäßigen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Bildnermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtripolyphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispersierbare anorganische Bildnermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialuminosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumaluminosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugs-

DE 196 20 267 A1

weise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindervermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

5 Geeignete Substitute beziehungsweise Teilstoffe für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalosilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfundungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalosilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,5, insbesondere von 1:1, 1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalosilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O/SiO₂ von 1 : bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O/SiO₂ von 1 : 1,9 bis 10: 1: 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na_xSi₂O₅·y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumsilikate (Na₂Si₂O₅·y H₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumsilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationales Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/23802 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalosilikaten hergestellte praktisch wasserfreie kristalline Alkalosilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 592, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfundungsgemäßes Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 532 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfundungsgemäßes Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch 15 Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalosilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalosilikat zu kristallinem Alkalosilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1; insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

20 Buildersubstanzen sind in den erfundungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfundungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärtete komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexbildenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Ami-nopolyphosphorsäuren und Hydroxypolyphosphorsäuren und deren wasserlösliche Salze sowie deren Gemische, enthalten.

25 40 Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Catinasen, Amylase, Pflanzlases, Hemicellulase, Cellulosen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene extrazelluläre Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllesubstanzen eingesetzt sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

30 Zu den in den erfundungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylen-glykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wasserunlösliche Lösungsmittel sind in den erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

35 45 Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfundungsgemäßen Mittel system- und unweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinäsre, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfundungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

50 Ein erfundungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiwirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskügelchen sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfundungsgemäßen Reinigungs-mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

55 60 Ein erfundungsgemäßes Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthält vorzugsweise 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliche Buildersubstanzen, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das

gesamte Mittel, und einen bleichkatalysierenden Komplex gemäß Formel (I) insbesondere in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%. Ein derartiges Mittel ist insbesondere niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 auf.

Als wasserlösliche Bilderkomponenten insbesondere in derartigen niederalkalischen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Bildner in Frage, zum Beispiel oben erwähnte polymere Alkaliphosphat, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiborophat, Dinatriumdihydrogendifborophat, Pentanatriumtriporphat, sogenanntes Natriumhexametaborophat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen; vorzugsweise sind die erfundungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Bilderkomponenten in Reinigungsmitteln für Geschirr sind die oben genannten organischen Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Bildner wirken. In Abhängigkeit von letztlich in den erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Bildner-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen. Vorzugsweise sind die erfundungsgemäßen maschinellen Geschirreinigungsmittel niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkalifräger wie zum Beispiel Alkalikarbonate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkalifrägern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalikarbonate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ ($M = \text{Alkalistoff}$) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalikarbonate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkalifräger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfundungsgemäßen Mitteln zur Reinigung von Geschirr bevorzugt eingesetzte Alkalifrägerystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuss an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 betrifft. In einer weiteren Ausführungsform erfundungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Bildner, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalikarbonate enthalten.

Ein erfundungsgemäßer Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfundungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten.

Zusätzlich zu den Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren gemäß Formel (I) können übliche als die Bleiche aktivierende bekannte Übergangsmetallkomplexe und/oder, insbesondere in Kombination mit anorganischen Persauerstoffverbindungen, bevorzugt konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonäsuren, insbesondere gegebenenfalls substituierte Perbenzoäsure und/oder aliphatische Peroxocarbonäsuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen ergeben, zum Einsatz kommen. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acygruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylbenzidinamin (TAED), acyierte Glykولaryl, insbesondere Tetraacetylglykolyl (TAGU), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexazid-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldicetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acyierte Sorbit und Mannose, und acyierte Zuckerdervative, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacrylfuktose, Tetracaetylxylose und Octaacetyltaicylose sowie acyierte, gegebenenfalls N-alkylierte Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Vorzugsweise ist in erfundungsgemäßen Mitteln zusätzlich zu den Komplexen gemäß Formel (I) bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonäsure abspaltende Verbindung anwesend.

Obwohl manche Übergangsmetallkomplexe bekanntermaßen der Korrosion von Silber entgegenwirken können, werden die erfundungsgemäß bleichkatalysierenden Komplexe gemäß allgemeiner Formel (I) in der Regel in Mengen eingesetzt, die nur gering sind, um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, so daß in erfundungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionshemmern noch zusätzlich eingesetzt werden können. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind Triazole, organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersatz und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Die Herstellung fester erfundungsgemäßer Mittel bereitet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfundungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanutes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfundungsgemäß Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einem automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden. Dabei geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem

DE 196 20 267 A1

Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^3$ Pa bis $1500 \cdot 10^3$ Pa verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte 5 Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm auf.

Beispiele

Beispiel I

In einer Lösung, die 2,5 mg Morin in 99,5 ml volllästigem Wasser enthielt, wurden 98 mg Natriumperborat-Monohydrat gelöst. Der pH-Wert wurde auf 9,5 eingestellt und mit Hilfe eines pH-Stat-Gerätes während der gesamten nachfolgenden Meßdauer bei diesem Wert gehalten. Ebenso wurde die Temperatur konstant bei 20°C gehalten. 0,5 ml einer Lösung, die den zu testenden Bleichkatalysator in einer Konzentration von 50 ppm bezogen auf Übergangsmetall enthielt, wurden zugesetzt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde minütlich die Extinktion E der Lösung bei 400 nm gemessen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für die prozentuale Entfärbung D(t), berechnet nach $D(t) = [E(0) - E(t)]/E(0) \cdot 100$, angegeben.

Getestet wurden die nach bekannten Verfahren hergestellten Komplexe 1,2-Bis(o-aminobenzoyliden-ami-no)-1,2-cyclohexan]-cobalt(III)-chlorid (E1; Formel (I) mit M = Co, R = 1,2-Cyclohexenyl, R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Cl) und dessen Kombination mit 3 Gew.-% N,N,N',N'-Tetracetyl-ethylenediamin (TAED; E2). Außerdem wurde der herkömmliche Bleichaktivator TAED unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber in einer Konzentration von 6 Gew.-%, ebenfalls getestet (V1).

Tabelle 1

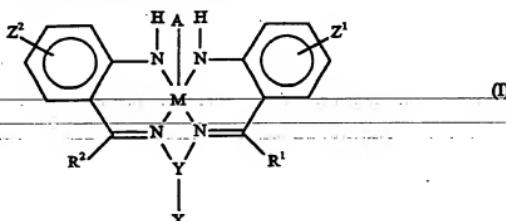
Prozentuale Entfärbung in Abhängigkeit der Zeit

Substanz	5 Minuten	10 Minuten	15 Minuten	30 Minuten
E1	14	25	34	50
E2	87	91	92	93
V1	23	50	66	84

Man erkennt, daß durch die erfahrungsgemäße Verwendung eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED alleine.

Patentansprüche

1. Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I),



in der M für Mangan, Cobalt, Kupfer, Eisen oder Ruthenium steht, Y für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenyl- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb Y der kürzeste Abstand zwischen den mit M komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt, X für Wasserstoff,

$-\text{OR}^1, -\text{NO}_2, -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}$ oder $-\text{I}$ steht, R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkyrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten, insbesondere $-\text{CO}_2\text{Me}$, $-\text{SO}_3\text{Me}$ oder $-\text{NO}_2$ stehen, Me für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und A für einen Ladungsausgleichenden Anionengradienten steht, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

2. Verwendung von Übergangsmetall(II)-Komplexen der Formel (I) zum Bleichen von Farbschmutzungen beim Waschen von Textilien.

3. Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I) in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall M in der Verbindung nach Formel (I) Cobalt oder Kupfer ist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel (I) Y eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1,3-Propylengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Z^1 und Z^2 in Formel (I) unter der Hydroxygruppe, Carboxylgruppe, Sulfogruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxygruppen, der Nitrogruppe, den Halogenen, der Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, den linearen oder verzweigkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, linearen oder verzweigkettigen Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können, ausgewählt werden.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Z^1 und Z^2 in Formel (I) unter den Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C=C-Doppelbindungen enthalten, wobei mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring steht, ausgewählt werden.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenylgruppe die Allyl- oder Vinylgruppe ist.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) die Substituenten Z^1 und Z^2 in 5-Stellung stehen und/oder identisch sind.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Ladungsausgleichende Aminoligand A in den Verbindungen der Formel (I) ein- oder mehrwertig ist, wobei es im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetallatome mit den N_x -Liganiden neutralisiert, und insbesondere ein Halogenid, ein Hydrid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder das Anion einer Carbonsäure ist.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R^1, R^2 und R^3 unabhängig voneinander aus dem Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl- und tert-Butyl-Gruppen ausgewählt werden.

12. Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines Bleichkatalysators gemäß Formel (I).

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassenden organischen Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, insbesondere 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Übergangsmetallverbindung pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet.

15. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz einer Verbindung der Formel (I).

16. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Komplex-Verbindung der allgemeinen Formel (I) neben üblichen, mit dem Komplex verträglichen Inhaltstoffen enthält.

17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% der Verbindung der Formel (I) enthält.

18. Mittel nach Anspruch 15 zur Reinigung von Geschirr, insbesondere für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eine Bleichkatalysator gemäß Formel (I) enthält.

19. Mittel nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Komplex gemäß Formel (I), insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonäure abspaltende Verbindung anwesend ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65